

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: EPAB

Apr 24, 1996

PUB-NO: EP000708137A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 708137 A1

TITLE: Vulcanizable rubber composition and tire prepared therefrom

PUBN-DATE: April 24, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RUSSELL, RICHARD DR

BE

SOEHNNEN, DIETMAR DR

DE

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UNIROYAL ENGLEBERT GMBH

DE

APPL-NO: EP95116026

APPL-DATE: October 11, 1995

PRIORITY-DATA: DE04437645A (October 21, 1994)

INT-CL (IPC): C08 K 3/36; C08 K 3/04; C08 K 5/01; C08 L 9/06

EUR-CL (EPC): C08K003/04; C08K003/36, C08K005/01, C08L009/06

## ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> A sulphur-vulcanisable rubber mixt. (RM) contg. no aromatic process oil comprises: (a) elastomeric copolymer(s) of conjugated diene and aromatic vinyl cpd.; (b) a filler contg. finely divided pptd. silica (SIL) and carbon black (CB) in a vol. ratio of (1:1)-(20:1); (c) plasticiser(s); (d) liq. polymers and/or asphaltenes; (e) opt. diene elastomer(s) and (f) opt. conventional additives. Also claimed is (i) a process for the prodn. of the RM by (a) mixing all the components except for the vulcanisation system (VS), at up to 180 degrees C, and (b) adding the VS at below the vulcanisation temp.; (ii) moulded prods. contg. sulphur-vulcanised RM, esp. tyre treads or conveyor belts; (iii) tyres with treads as in (ii) above. Pref. the SIL has a BET surface of 40-350 m<sup>2</sup>/g, a CTAB surface of 50-350 m<sup>2</sup>/g, a mean particle dia. of 10-150 µm and a DBP no. of 50-350 ml/100 g. Pref. SIL is a special silica with a N<sub>2</sub> surface of 35-350 m<sup>2</sup>/g and a BET/CTAB ratio of 0.8-1.2. Within this range, silica with a N<sub>2</sub> surface (NS) of less than 100 m<sup>2</sup>/g has a pore vol. (by Hg. porosimetry) of 2.5-3.4 ml/g, a Sears no. of 6-12 ml and a mean aggregate size of 900-1500 nm; corresp. values for other NS values are 2.4-3.2 ml/g, 8-15 ml and 400-850 nm for NS = 100-150 m<sup>2</sup>/g, 1.8-2.6 ml/g, 10-16 ml and 300-550 nm for NS = 150-200 m<sup>2</sup>/g and 1.6-2.3 ml/g, 12-20 ml and 250-520 nm for NS = more than 200 m<sup>2</sup>/g. Pref. SIL has good grindability, as shown by a mean particle size (by Malvern laser diffraction) of not more than 11 (pref. not more than 10) microns after grinding on an 'Alpine Kolloplex Z 160' impact pin mill (RTM) with a throughput of 6 kg/hr.

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Apr 24, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-202024

DERWENT-WEEK: 200031

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber mixt. esp. for tyres which do not make black marks - contains styrene-butadiene rubber, finely divided pptd. silica and carbon@ black, plasticiser, liq. polymer or asphaltene and opt. other additives

INVENTOR: RUSSELL, R; SOEHNEN, D

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

UNIROYAL ENGLEBERT REIFEN GMBH

USRU

PRIORITY-DATA: 1994DE-4437645 (October 21, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>EP 708137 A1</u>	April 24, 1996	G	012	C08K003/36
DE 4437645 C2	May 31, 2000		000	C08L009/06
DE 4437645 A1	April 25, 1996		009	C08L009/06
<u>EP 708137 B1</u>	March 31, 1999	G	000	C08K003/36
DE 59505494 G	May 6, 1999		000	C08K003/36

DESIGNATED-STATES: AT BE DE ES FR GB IE IT NL PT SE AT BE DE ES FR GB IE IT NL PT SE

CITED-DOCUMENTS: EP 501227; EP 620250 ; GB 2239870

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 708137A1	October 11, 1995	1995EP-0116026	
DE 4437645C2	October 21, 1994	1994DE-4437645	
DE 4437645A1	October 21, 1994	1994DE-4437645	
EP 708137B1	October 11, 1995	1995EP-0116026	
DE 59505494G	October 11, 1995	1995DE-0505494	
DE 59505494G	October 11, 1995	1995EP-0116026	
DE 59505494G		EP 708137	Based on

INT-CL (IPC): B29 B 13/00; B60 C 1/00; B65 G 15/32; C08 J 3/18; C08 J 3/24; C08 K 3/04; C08 K 3/06; C08 K 3/36; C08 K 5/01; C08 L 9/06; C09 C 1/30

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 708137A

BASIC-ABSTRACT:

A sulphur-vulcanisable rubber mixt. (RM) contg. no aromatic process oil comprises: (a) elastomeric copolymer(s) of conjugated diene and aromatic vinyl cpd.; (b) a filler contg. finely divided pptd. silica (SIL) and carbon black (CB) in a vol. ratio of (1:1)-(20:1); (c) plasticiser(s); (d) liq. polymers and/or asphaltenes; (e) opt. diene

elastomer(s) and (f) opt. conventional additives.

Also claimed is (i) a process for the prodn. of the RM by (a) mixing all the components except for the vulcanisation system (VS), at up to 180deg.C, and (b) adding the VS at below the vulcanisation temp.; (ii) moulded prods. contg. sulphur-vulcanised RM, esp. tyre treads or conveyor belts; (iii) tyres with treads as in (ii) above.

Pref. the SIL has a BET surface of 40-350 m<sup>2</sup>/g, a CTAB surface of 50-350 m<sup>2</sup>/g, a mean particle dia. of 10-150  $\mu$ m and a DBP no. of 50-350 ml/100 g. Pref. SIL is a special silica with a N<sub>2</sub> surface of 35-350 m<sup>2</sup>/g and a BET/CTAB ratio of 0.8-1.2. Within this range, silica with a N<sub>2</sub> surface (NS) of less than 100 m<sup>2</sup>/g has a pore vol. (by Hg. porosimetry) of 2.5-3.4 ml/g, a Sears no. of 6-12 ml and a mean aggregate size of 900-1500 nm; corresp. values for other NS values are 2.4-3.2 ml/g, 8-15 ml and 400-850 nm for NS = 100-150 m<sup>2</sup>/g, 1.8-2.6 ml/g, 10-16 ml and 300-550 nm for NS = 150-200 m<sup>2</sup>/g and 1.6-2.3 ml/g, 12-20 ml and 250-520 nm for NS = more than 200 m<sup>2</sup>/g. Pref. SIL has good grindability, as shown by a mean particle size (by Malvern laser diffraction) of not more than 11 (pref. not more than 10) microns after grinding on an 'Alpine Kolloplex Z 160' impact pin mill (RTM) with a throughput of 6 kg/hr.

USE - Used esp. to make tyre treads, and also in conveyor belts, seals, V-belts, tubes and shoe soles.

ADVANTAGE - Provides a rubber mixt. for tyre treads etc. which does not leave black marks on surfaces due to abrasion or cause dark discoloration of surfaces after prolonged contact. This improvement is achieved without adversely affecting the good physical properties required, e.g. for tyres.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 708137B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A sulphur-vulcanisable rubber mixt. (RM) contg. no aromatic process oil comprises: (a) elastomeric copolymer(s) of conjugated diene and aromatic vinyl cpd.; (b) a filler contg. finely divided pptd. silica (SIL) and carbon black (CB) in a vol. ratio of (1:1)-(20:1); (c) plasticiser(s); (d) liq. polymers and/or asphaltenes; (e) opt. diene elastomer(s) and (f) opt. conventional additives.

Also claimed is (i) a process for the prodn. of the RM by (a) mixing all the components except for the vulcanisation system (VS), at up to 180 deg. C, and (b) adding the VS at below the vulcanisation temp.; (ii) moulded prods. contg. sulphur-vulcanised RM, esp. tyre treads or conveyor belts; (iii) tyres with treads as in (ii) above.

Pref. the SIL has a BET surface of 40-350 m<sup>2</sup>/g, a CTAB surface of 50-350 m<sup>2</sup>/g, a mean particle dia. of 10-150  $\mu$ m and a DBP no. of 50-350 ml/100 g. Pref. SIL is a special silica with a N<sub>2</sub> surface of 35-350 m<sup>2</sup>/g and a BET/CTAB ratio of 0.8-1.2. Within this range, silica with a N<sub>2</sub> surface (NS) of less than 100 m<sup>2</sup>/g has a pore vol. (by Hg. porosimetry) of 2.5-3.4 ml/g, a Sears no. of 6-12 ml and a mean aggregate size of 900-1500 nm; corresp. values for other NS values are 2.4-3.2 ml/g, 8-15 ml and 400-850 nm for NS = 100-150 m<sup>2</sup>/g, 1.8-2.6 ml/g, 10-16 ml and 300-550 nm for NS = 150-200 m<sup>2</sup>/g and 1.6-2.3 ml/g, 12-20 ml and 250-520 nm for NS = more than 200 m<sup>2</sup>/g. Pref. SIL has good grindability, as shown by a mean particle size (by Malvern laser diffraction) of not more than 11 (pref. not more than 10) microns after grinding on an 'Alpine Kolloplex Z 160' impact pin mill (RTM) with a throughput of 6 kg/hr.

USE - Used esp. to make tyre treads, and also in conveyor belts, seals, V-belts, tubes and shoe soles.

ADVANTAGE - Provides a rubber mixt. for tyre treads etc. which does not leave black marks on surfaces due to abrasion or cause dark discoloration of surfaces after prolonged contact. This improvement is achieved without adversely affecting the good physical properties required, e.g. for tyres.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RUBBER MIXTURE TYRE BLACK MARK CONTAIN POLYSTYRENE BUTADIENE RUBBER FINE DIVIDE PRECIPITATION SILICA CARBON@ BLACK PLASTICISED LIQUID POLYMER ASPHALTENE OPTION ADDITIVE

DERWENT-CLASS: A18 A83 A88 A95

CPI-CODES: A03-C03; A04-B03; A08-M; A08-P01; A08-R03; A08-R06A; A12-T01;

## ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11 D19 D31 D76 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.2] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.3] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.4] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; R01417 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.5] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; R01410 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.6] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11 D19 D31 D76 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.7] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.8] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.9] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R01417 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.10] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R01410 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.11] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11 D19 D31 D76 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.12] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 ; P0395 ; P0408 Polymer Index [1.13] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.14] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R01417 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.15] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R01410 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.16] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 Cl 7A ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11 D19 D31 D76 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.17] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 Cl 7A ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.18] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 Cl 7A ; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.19] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 Cl 7A ; R01417 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.20] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 Cl 7A ; R01410 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.21] 018 ; H0022 H0011 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D76 D02 D20 D32 D78 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.22] 018 ; H0022 H0011 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D76 D02 D20 D32 D78 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.23] 018 ; H0022 H0011 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D76 D02 D20 D32 D78 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741

Polymer Index [1.24] 018 ; H0022 H0011 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 C1 7A ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D76 D02 D20 D32 D78 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.25] 018 ; G0839 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D02 D58 D59 D85 D86 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 C1 7A ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11 D19 D31 D76 D58 D92 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; R01417 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; R01410 G0113 G0102 G0022 D01 D02 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D76 D02 D20 D32 D78 D58 D92 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0124\*R ; H0033 H0011 ; P0328 ; P1741 Polymer Index [1.26] 018 ; Q9999 Q9256\*R Q9212 ; Q9999 Q7909 Q7885 ; Q9999 Q9018 ; Q9999 Q8731 Q8719 ; Q9999 Q7067 Q7056 ; N9999 N6439 ; K9449 ; K9892 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; ND04 ; ND07 ; ND03 ; ND01 ; N9999 N6177\*R ; B9999 B5243\*R B4740 ; N9999 N6177\*R ; N9999 N5812\*R ; B9999 B5287 B5276 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B3907 B3838 B3747 ; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747 Polymer Index [1.27] 018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; A999 A237 ; S9999 S1456\*R ; A999 A771 ; A999 A419 ; B9999 B5210 B5185 B4740 ; B9999 B5221 B4740 Polymer Index [1.28] 018 ; R01694 D00 F20 O\* 6A Si 4A ; A999 A237 ; A999 A771 ; S9999 S1456\*R ; B9999 B5210 B5185 B4740 ; B9999 B5221 B4740 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ; A999 A759 ; N9999 N6155 ; N9999 N6382\*R ; N9999 N7238\*R ; K9858 K9847 K9790 ; A999 A419 Polymer Index [1.29] 018 ; D01 D11 D10 D18\*R D50 F08 F07 D69 F04 N\* 5A S\* 6A F00 F01 F02 F86 F87 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F15 C1 7A F75 F67 D24 D22 D32 D43 D41 D19 D18 D31 D76 D33 D34 ; A999 A033 Polymer Index [1.30] 018 ; D01 D11 D10 D12 D53 D51 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F86 F87 D19 D18 D31 D32 D76 ; A999 A033 Polymer Index [1.31] 018 ; G2971 G2960 D01 F04 Si 4A D11 D10 D50 D89 F86 F87 D85 D88 D86 ; R05254 G2960 D01 D11 D10 D50 D86 F04 F86 F87 ; R05400 G0691 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D88 F86 F87 ; R05402 G0691 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D85 F86 F87 ; A999 A033 Polymer Index [1.32] 018 ; G2993 G2982 D01 D12 D10 D26 D51 D58 D63 Si 4A D11 F00 D53 D93 D90 Polymer Index [1.33] 018 ; G3474 D01 D02 D50 ; S9999 S1376 ; A999 A384 ; A999 A226 ; A999 A771 Polymer Index [1.34] 018 ; R00508 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D93 F41 F90 E00 E19 ; R00981 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D94 F41 F90 E00 E19 ; R05166 G2404 D01 D11 D10 D50 D63 D94 F41 F90 E00 E13 ; A999 A384 ; A999 A771 Polymer Index [1.35] 018 ; D01 F07\*R ; A999 A497 A486 Polymer Index [1.36] 018 ; R01520 D00 F20 Zn 2B Tr O\* 6A ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; R00618 D01 D14 D13 D24 D22 D33 D41 D43 D50 D76 D77 D93 F00 F15 F65 ; R00740 D01 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F18 ; A999 A146 ; A999 A771 Polymer Index [1.37] 018 ; A999 A340\*R Polymer Index [2.1] 018 ; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85 ; H0000 ; A999 A340\*R ; A999 A782 ; A999 A384 ; A999 A226 ; P0328 Polymer Index [2.2] 018 ; G3612 G3601 P0599 D01 ; A999 A340\*R ; A999 A782 ; A999 A384 ; A999 A226

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-063922

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 708 137 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 3/36**, **C08K 3/04**,  
**C08K 5/01**, **C08L 9/06**

(21) Anmeldenummer: 95116026.6

(22) Anmeldetag: 11.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IE IT NL PT SE**

(30) Priorität: 21.10.1994 DE 4437645

(71) Anmelder: Uniroyal Englebert Reifen GmbH  
D-52068 Aachen (DE)

(72) Erfinder:  
• **Russell, Richard, Dr.**  
**B-4731 Eynatten (BE)**  
• **Söhnen, Dietmar, Dr.**  
**D-52074 Aachen (DE)**

(74) Vertreter: **Schneider, Egon**  
**Continental AG**  
**Postfach 169**  
**D-30001 Hannover (DE)**

### (54) Vulkanisierbare Kautschukmischung und Reifen auf Basis derselben

(57) Die Erfindung betrifft mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatischen Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend

- wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung,
- einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
- wenigstens einen Weichmacher,
- flüssiges Polymer und/oder Asphaltene
- gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
- gegebenenfalls übliche Zusätze

dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung als Füllstoff eine feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß im Volumenverhältnis 1:1 bis 20:1 enthält.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kautschukmischung sowie geformte Körper, die durch Vulkanisation daraus erhältlich sind.

**EP 0 708 137 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Reifen auf Basis dieser Kautschukmischung.

Es ist bekannt, die elastomeren Komponenten in einer Kautschukmischung umfassend Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren (Synthesekautschuk), lösungs- oder emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien, Polybutadien-Kautschuk oder deren Gemische mit Weichmachern zu strecken.

Zu diesem Zweck wurden vorzugsweise im Handel erhältliche Produkte in Form eines aromatischen Petroleumraffinats (aromatisches Prozessöl) eingesetzt (DE-A-10 79 316). Derartige aromatische Öle verbessern die Elastizität der Kautschukmischung und damit die Verarbeitbarkeit der hochviskosen Mischungszusätze. Sie reduzieren ferner die Härte, das Modul und die Elastizität der Vulkanisationsprodukte. Diese Produkte hatten jedoch die nachteilige Eigenschaft, daß sie, wann immer sie mit Oberflächen anderer Objekte über einen längeren Zeitraum hinweg in Kontakt kamen, in einem mehr oder weniger großen Umfang braune bis schwarze Flecken hinterließen, die kaum zu entfernen waren.

Die GB-A-2 239 870 schlägt hierzu vor, in Kautschukzusammensetzungen Weichmacher einzusetzen, die ausgewählt sind aus Estern (z.B. Dioctylphthalat), Naphthenöl, Paraffinöl oder deren Gemischen sowie ferner ein flüssiges Polymer (z.B. flüssiges Polyisopren) und/oder Asphaltene einzusetzen.

Derartige Kautschukmischungen weisen jedoch immer noch den Nachteil auf, daß durch den darin enthaltenen Ruß schwarze Markierungen durch Abrieb auf Oberflächen von Gegenständen, z.B. Böden auftreten.

Daher war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine vulkanisierbare Kautschukmischung zur Verfügung zu stellen, deren Vulkanisat den Nachteil des Auftretens der schwarzen Markierungen durch Abrieb und der dunklen Verfärbung von Oberflächen durch längeren Kontakt des Vulkanisats mit diesen Oberflächen nicht aufweist. Dabei sollten die ansonsten mit den bekannten Zusammensetzungen verbundenen guten physikalischen Eigenschaften, beispielsweise eines Reifens, nicht nachteilig beeinflusst werden.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch eine mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatische Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend

- wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung,
- einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
- wenigstens einen Weichmacher,
- flüssiges Polymer und/oder Asphaltene,
- gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
- gegebenenfalls übliche Zusätze

dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung als Füllstoff eine feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß im Volumenverhältnis 1:1 bis 20:1 enthält.

Unter aromatischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher, die über 25 Gew.-% vorzugsweise über 35 Gew.-% aromatische Bestandteile, weniger als 45 Gew.-% naphthenische und weniger als 45 Gew.-% paraffinische Bestandteile enthalten. Ferner kann eine Klassifizierung in Öltyp 101 und 102 nach ASTM D 2226 erfolgen. Für weitere Einzelheiten wird auf "Kautschuk + Gummi", 41. Jahrgang, Heft 3/88, Seiten 248-253, Dr. Alfred Hüttig Verlag, Heidelberg verwiesen.

Die aus dieser vulkanisierbaren Kautschukmischung durch Vulkanisation erhältlichen Vulkanisationsprodukte weisen gegenüber den bekannten, vulkanisierbaren Kautschukmischungen erhaltenen Vulkanisationsprodukten keinerlei Nachteile in ihren physikalischen Eigenschaften auf, zum Teil sind sie in Abhängigkeit von der Morphologie der verwendeten Kieselsäuren sogar noch deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält den Füllstoff in einer Menge von 20-150 Gew.-Teilen, vorzugsweise 40-120 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Elastomere (Polymere).

Besonders bevorzugt ist ein Volumenverhältnis von feinverteilter, gefällter Kieselsäure von 1.5:1 bis 20:1, besonders 2:1 bis 20:1.

Gemäß der Erfindung kann grundsätzlich jede feinverteilte, gefällte Kieselsäure eingesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Kautschukmischungen eingesetzt wird und die bei dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann als bekannt vorausgesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die in der EP-A-0 501 227, EP-A-0 157 703 und der DE-A-2 410 014 beschriebenen Kieselsäuren verwiesen.

Allgemein können demnach gefällte und feinverteilte Kieselsäuren als Füllstoff in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden, die eine BET-Fläche von 40-350 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 100-250 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Fläche von 50-350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 100-250 m<sup>2</sup>/g und einem mittleren Teilchendurchmesser von 10-150 µm, vorzugsweise 10-100 µm und eine DBP-Absorption 50-350 ml/100 g, vorzugsweise 150-250 ml/100 g besitzen.

Besonders bevorzugt ist jedoch eine Kieselsäure mit besonderer Morphologie, die erhältlich ist durch Umsetzung von Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60°C bis 95°C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von



7,5 bis 10,5 unter kontinuierlicher Rührung, die je nach Bedarf intensiviert werden kann, und unter Einstellung eines Feststoffgehaltes in der Fällungssuspension von 90 bis 120 g/l, einer anschließenden Rücksäuerung auf pH-Werte  $\leq$  5, Filtration, Trocknung und bei Bedarf einer Vermahlung und/oder Granulation.

Diese Kieselsäuren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie  $N_2$ -Oberflächen (Areometer, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D) von 35 m<sup>2</sup>/g bis 350 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 100 bis 200 m<sup>2</sup>/g, bei einem BET/CTAB-Verhältnis von 0,8 bis 1,2 (pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44 (1971) 1287), besitzen und gleichzeitig, wie unten in der Tabelle I angegeben, je nach Oberflächenbereich ein Porenvolumen, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie (DIN 66 133), Silanolgruppendichten, gemessen in Form der Sears-Zahlen (G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12, 1981-83 (1956)) sowie eine mittlere Aggregatgröße, gemessen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie, besitzen:

Tabelle I

$N_2$ -Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Hg-Porosimetrie [ml/g]	Sears-Zahl $V_2$ [ml]	Mittlere Aggregatgröße [nm]
< 100	2,5 - 3,4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2,4 - 3,2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1,8 - 2,6	10 - 16	300 - 550
> 200	1,6 - 2,3	12 - 20	250 - 520

Die Kieselsäuren sind ferner gekennzeichnet durch gute Vermahlbarkeit, wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung [D (4,3)] von  $\leq$  11  $\mu$ m, insbesondere  $\leq$  10  $\mu$ m, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h.

Diese Vermahlbarkeit kann charakterisiert werden u.a. durch die Energie, die benötigt wird, um eine bestimmte Teilchenfeinheit zu erzielen oder umgekehrt durch die Teilchenfeinheit, die sich einstellt, wenn ein Mahlaggregat bei gleicher Leistung und gleichem Produktdurchsatz betrieben wird. Letztere ist der Einfachheit wegen die Methode der Wahl. Als Mühlentyp wird eine Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) eingesetzt und bei einem konstanten Produktdurchsatz von 6 kg/h betrieben.

Zur Charakterisierung der Teilchenfeinheit wird der mittlere, volumengewichtete Teilchendurchmesser MTG [D(4,3)] aus der Messung mittels Laserbeugung gewählt (Fa. Malvern Instruments, Modell 2600c). Für weitere Einzelheiten zu dieser Kieselsäure mit der besonderen Morphologie wird auf die DE-A-4 334 201 verwiesen.

Im Gegensatz zu Ruß ist die Oberfläche von feinverteilter, gefällter Kieselsäure gegenüber Kautschuk inaktiv. Aus diesem Grund ist es notwendig ab einem Anteil von mehr als 20 Gew.-Teilen Kieselsäure, die Kieselsäure mit einem Silankupplungsmittel zu behandeln, um die Bindung zwischen der Kieselsäure-Oberfläche mit dem Kautschuk sicherzustellen. Diese Behandlung der Kieselsäure mit dem Silankupplungsmittel kann während des Mischens des Kautschuks oder Kautschuk-Gemisches mit der Kieselsäure erfolgen oder vor dem Mischen mit dem Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung.

Die Oberflächen der vorgenannten Kieselsäuren, einschließlich der Kieselsäuren mit der besonderen Morphologie, können zusätzlich mit Silankupplungsmitteln (Organosilanen) der nachfolgenden Formeln I bis III



oder



modifiziert werden, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -S<sub>x</sub> (wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

n: 0,1 oder 2,

5 Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,

10

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

15 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

20

Im Zusammenhang mit den Organosilanen, deren Herstellung und deren Kombination mit Kieselsäuren wird ferner auf die nachfolgende Literatur verwiesen:

S. Wolff "Reinforcing and Vulcanization Effects of Silane Si 69 in Silica-Filled Compounds", Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 4, 280-284 (1981);

25 S. Wolff "Silanes in Tire Compounding After Ten Years - Review", Vortrag gehalten anlässlich des Third Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology, The Tire Society, 28.-29. März 1984, Akron, Ohio, USA;

S. Wolff "Optimization of Silane-Silica OTR Compounds. Part 1: Variations of Mixing Temperature and Time During the Modification of Silica with Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide", Rubber Chem. Technol. 55, 967-989 (1982);

30 S. Wolff, R. Panenka "Present Possibilities to Reduce Heat Generation of Tire Compounds", Vortrag gehalten anlässlich der International Rubber Conference IRC'85 in Kyoto, Japan; S. Wolff, R. Panenka, E.H. Tan "Reduction of Heat Generation in Truck Tire Tread and Subtread Compounds", Vortrag gehalten anlässlich der International Conference on Rubbers and Rubber-like Materials, Jamshedpur, Indien, 6.-8. November 1986;

S. Wolff "The Influence of Fillers on Rolling Resistance", Vortrag gehalten anlässlich einer Tagung der Rubber Division, American Chemical Society, New York/NJ, USA, 8.11. April 1986.

35

Die erfindungsgemäß für die Vorbehandlung der Kieselsäuren eingesetzten Silankupplungsmittel sind dem Fachmann aus dem weiteren Stand der Technik, insbesondere aus der EP-A-0 447 066, der DE-A-2 062 883 oder der DE-A-2 457 446 bekannt. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Silankupplungsmittel sind insbesondere solche Silane, die wenigstens eine Alkoxygruppe im Molekül besitzen. Diese Silane sind ausgewählt aus Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Nitropropyltrimethoxysilan, 3-Nitropropyltriethoxysilan, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, 3-Chloropropyltriethoxysilan, 2-Chloroethyltrimethoxysilan, 2-Chloroethyltriethoxysilan, 3-Trimethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 2-Triethoxysilyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Trimethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid. Darunter sind Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid und 3-Trimethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid bevorzugt. Des weiteren können Bis(3-diethoxymethylsilylpropyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyltrimethoxymethylsilan, 3-Nitropropyltrimethoxymethylsilan, 3-Chloropropyltrimethoxymethylsilan, Dimethoxymethylsilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, Dimethoxymethylsilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyvinylsilan als Silankupplungsmittel eingesetzt werden.

50

Das Silankupplungsmittel wird in einer Menge von 0,2-30 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,5-15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kieselsäure eingesetzt. Die Reaktion zwischen der Kieselsäure und dem Silankupplungsmittel kann während der Herstellung der Mischung (in situ) oder, alternativ hierzu, außerhalb durchgeführt werden. Letzteres führt zu einer vorbehandelten (vormodifizierten) Kieselsäure, die als solche der Mischung zugesetzt werden kann.

55

Gemäß der Erfindung kann grundsätzlich jeder als Füllstoff geeignete Ruß eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch ein Ruß, der eine Dibutylphthalat-Absorption (DBPA-Zahl) von 30 bis 180 cm<sup>3</sup>/100 g (ASTM D 2414), eine Iodzahl von 10 bis 250 g/kg (ASTM D 1510) sowie eine CTAB-Zahl von 5 bis 150 m<sup>2</sup>/g (ASTM D 3765) besitzt.

Besonders bevorzugt ist jedoch ein Ruß besonderer Morphologie. Dieser Ruß besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 18 nm (ASTM D 3849-89) und eine EM-Oberfläche (Electron Microscope Image Analysis, ASTM D 3849-89) von wenigstens 135 m<sup>2</sup>/g. Solche Ruße besonderer Morphologie sind im Stand der Technik bekannt und als Handelsprodukt unter der Bezeichnung N 121 (mittlerer Teilchendurchmesser 18,8 nm, EM-Oberfläche 131 m<sup>2</sup>/g), N 110 (mittlerer Teilchendurchmesser 17,8 nm, EM-Oberfläche 137 m<sup>2</sup>/g), HV-3396 (mittlerer Teilchendurchmesser 15,4 nm, EM-Oberfläche 165 m<sup>2</sup>/g) erhältlich. Derartige Ruße besitzen ferner eine Stickstoffoberfläche (N<sub>2</sub>SA) von über 120 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise über 125 nm und besonders bevorzugt von über m<sup>2</sup>/g.

Für nähere Einzelheiten wird verwiesen auf C.R. Herd et al, in "Morphology of Carbon Black Aggregates: Fractal versus Euclidean Geometry", Paper Nr. 38, vorgetragen auf dem Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Toronto, Ontario, Canada, 21.-24. Mai 1991.

Das erfindungsgemäß eingesetzte konjugierte Dien ist ausgewählt aus 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Chloropren, 1,3-Pentadien, Hexadien oder Gemischen davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzte aromatische Vinylverbindung ist ausgewählt aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder Gemischen davon.

Das molare Verhältnis von konjugiertem Dien zur aromatischen Vinylverbindung beträgt 98:2 bis 40:60, vorzugsweise 95:5 bis 55:45.

Besonders bevorzugt ist es, Copolymere für die Kautschukmischung einzusetzen, die durch Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation des konjugierten Diens mit der aromatischen Vinylverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten werden. Geeignete Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation sind insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan oder deren Gemische sowie Benzol, Xylol, Toluol oder deren Gemische sowie Tetrahydrofuran, Diethylether oder deren Gemische oder Gemische der genannten Kohlenwasserstoffe mit den genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Kautschukmischung ein Copolymer von einem Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, aber auch ein Gemisch von wenigstens zwei unterschiedlichen Copolymeren eines Diens und einer aromatischen Vinylverbindung enthalten. Das Dien und die aromatische Vinylverbindung der verschiedenen Copolymere sind jeweils unabhängig voneinander aus den oben angeführten Verbindungen für das konjugierte Dien und die aromatische Vinylverbindung ausgewählt.

Besonders bevorzugt ist eine Kautschukmischung umfassend zwei unterschiedliche der oben genannten, insbesondere durch Lösungspolymerisation hergestellten Copolymere, die aus Styrol und Butadien erhältlich sind und einen unterschiedlichen Styrol- und/oder Vinylanteil aufweisen, der Styrolanteil zwischen 8 und 40%, vorzugsweise zwischen 20 und 40%, der Vinylanteil zwischen 10 und 50%, vorzugsweise zwischen 20 und 50% beträgt. Dabei gilt, daß der Anteil Styrol + Vinyl + cis-trans-Isomer in der Polymermolekülkette 100% ist. Die beiden unterschiedlichen Copolymere werden im Verhältnis 2:1 bis 1:2, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 zueinander eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann ferner bis zu 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamt-elastomermenge, mindestens eines Dien-Elastomers enthalten, das ausgewählt ist aus Naturkautschuk (NK), Polyisopren und Polybutadien oder Copolymeren aus Isopren und Butadien.

Diese Dien-Elastomere können aus den zugrundeliegenden Monomeren nach dem Fachmann bekannten Verfahren in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren und insbesondere solchen, die Kobalt, Titan, Nickel oder Neodym enthalten, hergestellt werden. Besonders überraschend wurde gefunden, daß die bedingt durch den Einsatz des Rußes mit besonderer Morphologie schon erheblich verbesserten Eigenschaften der aus der erfindungsgemäßen Kautschukmischung hergestellten Reifenlaufstreifen, durch die Verwendung von Dien-Elastomeren, die in Gegenwart von Neodym enthaltenden Katalysatoren hergestellt wurden, weiter verbessert werden können.

Besonders bevorzugt sind Polybutadien-Elastomere, die mit den oben genannten Katalysatoren hergestellt werden und die eine Mooney-Viskosität (ASTM D 1646 - ISO 289, 100 °C) von 30 bis 70 Einheiten, vorzugsweise von 40 bis 65 Einheiten aufweisen.

Hinsichtlich der Herstellung der Butadien-Elastomere in Gegenwart von Neodym enthaltenden Katalysatoren (Nd-BR) wird auf E. Lauretti et al, in "Tire Technology International", 1993, Seite 72 ff. verwiesen.

Darüberhinaus kann die Zusammensetzung bis zu 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamt-elastomermenge, eines Copolymers aus einem Dien und einer aromatischen Vinylverbindung enthalten, welches durch Emulsionspolymerisation hergestellt ist. Hinsichtlich der in Frage kommenden Diene und aromatischen Vinylverbindungen wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Verfahren zur Durchführung derartiger Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann aus der einschlägigen Literatur bekannt.

Insbesondere für erhöhte Haftungseigenschaften des Laufstreifens bei Nässe enthält die Kautschukmischung 2-20 Gew.-%, bezogen auf die Kautschukmischung, Styrol.

Die Kautschukmischung enthält ferner wenigstens einen Weichmacher, der ausgewählt ist aus Estern, Naphthenöl (naphthenisches Prozessöl), Paraffinöl (paraffinisches Prozessöl) oder deren Gemischen. Die Menge des Weichmachers kann zwischen 5 und 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, betragen.

Unter paraffinischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher mit einem Anteil an paraffinischen Bestandteilen von wenigstens 60 Gew.-% und einem Anteil von aromatischen Bestandteilen von weniger als 10 Gew.-%.

Unter naphthenischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher mit einem Anteil an naphthenischen Bestandteilen von bis zu 45 Gew.-%, einem Anteil von paraffinischen Bestandteilen von bis zu 55 Gew.-% und einen Anteil von aromatischen Bestandteilen von höchstens 30 Gew.-%.

Paraffinische Prozessöle können auch als Öltyp 104 B nach ASTM D 2226, naphthenische Prozessöle als Öltyp 104 A oder Öltyp 103 nach ASTM D 2226 charakterisiert werden. Für weitere Einzelheiten siehe "Kautschuk + Gummi", o.a.O.

Als Ester wird Dioctylphthalat (DOP), Dibutylphthalat (DBP) oder Dioctyladipat (DOA) bevorzugt. Der Anteil der Weichmacher in der Kautschukmischung beträgt 5 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Asphaltene und/oder die flüssigen Polymere in einem Anteil von insgesamt 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, enthalten sind. Die Asphaltene sind Bestandteile rohen Erdöls, die beim Lösen mit dem 30-fachen Volumen Heptan bei 18-28 °C ausfallen und in Benzol oder Kohlenstoffdisulfid löslich sind. Asphaltene sind im Handel erhältlich, z.B. von BP, Deutschland. Als flüssiges Polymer ist flüssiges Polyisopren bevorzugt. Das flüssige Polyisopren ist gekennzeichnet durch ein Molekulargewicht von 10 000 bis 60 000, vorzugsweise von 25 000 bis 50 000.

Die Kautschukmischung kann ferner die üblichen Zusätze in der üblichen Dosierung enthalten, wie insbesondere Alterungsschutzmittel, Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger (z.B. Sulfenamide, Thiazole, Guanidine) sowie weitere, jedoch andere Füllstoffe als die oben genannten, Aktivatoren (z.B. Stearinsäure, Zinkoxid), Wachse.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen, mit Schwefel vulkanisierbaren keine aromatischen Prozessöle enthaltenden Kautschukmischung durch

1) Mischen von wenigstens einem Copolymeren eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung, feinverteilter, gefällter Kieselsäure und Ruß als Füllstoff, wenigstens einem Weichmacher, einem flüssigen Polymer und/oder Asphaltene, gegebenenfalls wenigstens einem Dien-Elastomer als weiterem Polymer sowie der üblicherweise verwendeten Zusätze mit Ausnahme des Vulkanisationssystems unter gleichzeitigem Erwärmen der Zusammensetzung auf eine Temperatur bis zu 180°C,

2) Zumischen des Vulkanisationssystems bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur.

Hinsichtlich der Bedeutung des konjugierten Diens, der aromatischen Vinylverbindung, des Füllstoffs, des flüssigen Polymers, der Asphaltene, der Weichmacher, der üblichen Zusätze, des Vulkanisationssystems und des Silankuppungsmittels wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Die Durchführung der Mischvorgänge und der Vulkanisation kann in den dem Fachmann bekannten Apparaturen (z.B. in Knetern) erfolgen. In der ersten Stufe des Mischens sollte eine Temperatur von wenigstens 130°C und vorzugsweise eine Temperatur zwischen 145 und 170°C eingestellt werden.

Das Verfahren kann während des Mischens ferner auch so geführt werden, daß das Gemisch zunächst auf die vorgegebene Temperatur erwärmt und dann wieder auf eine Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur abgekühlt wird. Dieser Zyklus ist wenigstens einmal zu durchlaufen und kann gegebenenfalls mehrfach wiederholt werden.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann nach dem Vulkanisieren in Gegenwart eines geeigneten Vulkanisationssystems unter üblichen, dem Fachmann bekannten Bedingungen als Reifenbauteile verwendet werden. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch geformte Körper, welche die erfindungsgemäße ausgehärtete Kautschukmischung umfassen, insbesondere Reifenlaufstreifen von pneumatischen Reifen. Die ausgehärteten Kautschukmischungen können ferner in Fördergurten, Dichtungen, Keilriemen, Schläuchen und Schuhsohlen Verwendung finden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Reifen, die Reifenlaufstreifen umfassen, die aus der vulkanisierten erfindungsgemäßen Kautschukmischung bestehen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

#### Beispiele:

Die gemäß der Erfindung einsetzbaren Kieselsäuren mit besonderer Morphologie können gemäß den nachfolgenden Beispielen 1 bis 3 hergestellt werden:

#### Beispiel 1: Herstellung einer Kieselsäure im N<sub>2</sub>-Oberflächenbereich von $\leq 100 \text{ m}^2/\text{g}$

In einem Bottich werden unter Rühren 43,5 m<sup>3</sup> heißes Wasser und so viel handelsübliches Natronwasserglas (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1.348) vorgelegt, bis pH 8,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 88°C und pH 8,5 werden nun 16,8 m<sup>3</sup> des gleichen Wasserglases und Schwefelsäure (96%ig) in 150 Minuten gleichzeitig an gegenüberliegenden Stellen zugegeben. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von 100 g/l ein. Danach wird weiter Schwe-

felsäure bis zum Erreichen von pH < 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf Filterpressen abgetrennt, gewaschen und der Pressenteig einer Sprühtrocknung oder Drehrohrentrocknung unterzogen und vermahlen oder auch nicht vermahlen.

Das erhaltene Produkt hat eine N<sub>2</sub>-Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/g, eine Aggregatgröße von 1320 nm und eine Vermahlbarkeit von 10 µm. Die Sears-Zahl (V<sub>2</sub>) beträgt 9,0 und die Hg-Porosimetrie 2,7 ml/g.

5

Beispiel 2: Herstellung einer Kieselsäure im N<sub>2</sub>-Oberflächenniveau von 100-150 m<sup>2</sup>/g

Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,0 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 93 g/l ein.

10

Die Kieselsäure hat eine N<sub>2</sub>-Oberfläche von 120 m<sup>2</sup>/g, eine Vermahlbarkeit von 8,8 µm, eine Sears-Zahl von 9,1 bei einer Aggregatgröße von 490 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,85 ml/g.

Beispiel 3: Herstellung einer Kieselsäure im N<sub>2</sub>-Oberflächenniveau von 150-200 m<sup>2</sup>/g

15

Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,5 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 93 g/l ein.

20

Die Kieselsäure hat eine N<sub>2</sub>-Oberfläche von 184 m<sup>2</sup>/g, eine Vermahlbarkeit von 8,7 µm, eine Sears-Zahl von 15,7 bei einer Aggregatgröße von 381 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,26 ml/g.

Mischungsbeispiele:

Die Kautschukmischung A setzt sich zusammen aus

25

90 Gew.-Teile Emulsions-Styrol-Butadien-Elastomer (SBR 1500; 23,5 Gew.-% Styrol-Anteil)

10 Gew.-Teile flüssiges Polyisopren (LIR-30, Molekulargewicht 29000, Iodzahl 368 g/100 g, Glasübergangstemperatur -63 °C, Dichte 0,91 g/cm<sup>3</sup>, Handelsprodukt der Firma Kuraray Co. Ltd., Japan)

30

70 Gew.-Teile gefällte, feinverteilte Kieselsäure (Ultrasil VN3, Handelsprodukt der Firma DEGUSSA AG, Deutschland)

20 Gew.-Teile Dioctylphthalat (DOP)

35

2.5 Gew.-Teile Zinkoxid

1.0 Gew.-Teil Stearinsäure

40

1.5 Gew.-Teile Antioxidant (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin)

1.0 Gew.-Teil Paraffinwachs (Sunproof®, Handelsprodukt der Firma Uniroyal)

5.0 Gew.-Teile Harz (Kollophonium)

45

1.5 Gew.-Teile DPG (N,N'-Diphenylguanidin)

6.0 Gew.-Teile Silankupplungsmittel (Si 69, Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Handelsprodukt der Firma Degussa)

50

0.6 Gew.-Teile CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid)

1.8 Gew.-Teile Schwefel

6.0 Gew.-Teile N-121 (mittlerer Teilchendurchmesser 18,8 nm EM-Oberfläche 131 m<sup>2</sup>/g, Handelsprodukt der Firmen Columbian Carbon oder Deutsche Gas-Ruß Werke, Deutschland)

55

## EP 0 708 137 A1

Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nach dem Erhitzen für 10 Minuten auf 170 °C sind wie folgt:

5	Härte (RT):	64 Shore A
	Spannungswert (300% Dehnung):	11 MPa
	Bruchspannung:	400%
	Zugfestigkeit:	14 MPa
10	Rückprallelastizität:	29%
	Abrieb:	96 mm <sup>2</sup> (RT, DIN 53516)
	Markierung:	nein (keine Markierung/Spur auf Untergrund)
15	Verfärbung:	nein (keine Fleckenbildung bei Kontakt mit Oberfläche bei RT)

Die Kautschukmischung B setzt sich zusammen aus:

20	90 Gew.-Teile	Emulsions-Styrol-Butadien-Elastomer (SBR 1500)
	10 Gew.-Teile	flüssiges Polyisopren (LIR-30)
	70 Gew.-Teile	gefällte, feinverteilte Kieselsäure (Ultrasil VN3)
25	20 Gew.-Teile	Diöctylphthalat (DOP)
	5 Gew.-Teile	Asphalten (Asphalten, Handelsprodukt der Firma BP, Deutschland)
30	2.5 Gew.-Teile	Zinkoxid
	1.0 Gew.-Teil	Stearinsäure
	1.5 Gew.-Teile	Antioxidant (vgl. A)
35	1.0 Gew.-Teil	Paraffinwachs (Sunproof®)
	1.5 Gew.-Teile	DPG
40	1.3 Gew.-Teile	CBS
	1.9 Gew.-Teile	Schwefel
	6.0 Gew.-Teile	Silankupplungsmittel (Si 69)
45	6.0 Gew.-Teile	N-121

Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nach dem Erhitzen für 10 Minuten auf 170 °C sind wie folgt:

Härte (RT):	64 Shore A
Spannungswert (300% Dehnung):	11.5 MPa
Bruchspannung:	400%
Zugfestigkeit:	14 MPa
Rückprallelastizität:	29%
Abnutzung:	110 mm <sup>2</sup> (RT, DIN 53516)
Markierung:	nein
Verfärbung:	nein

# Patentansprüche

1. Mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatischen Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend

- wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung,
- einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
- wenigstens einen Weichmacher,
- flüssiges Polymer und/oder Asphaltene
- gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
- gegebenenfalls übliche Zusätze

dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung als Füllstoff eine feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß im Volumenverhältnis 1:1 bis 20:1 enthält.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Füllmaterial in einer Menge von 20-150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge Elastomer, enthält.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feinverteilte, gefällte Kieselsäure eine BET-Fläche von 40 bis 350 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Fläche von 50 bis 350 m<sup>2</sup>/g, einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 µm sowie eine DBP-Zahl von 50-350 ml/100 g besitzt.

4. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kieselsäure einer besonderen Morphologie enthält, die eine N<sub>2</sub>-Oberfläche 35 m<sup>2</sup>/g bis 350 m<sup>2</sup>/g, bei einem BET/CTAB-Verhältnis von 0,8 bis 1,2 besitzen und gleichzeitig wie unten angegeben, je nach Oberflächenbereich ein Porenvolumen, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie (DIN 66 133), Silanolgruppendichten, gemessen in Form der Sears-Zahlen sowie eine mittlere Aggregatgröße, gemessen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie, besitzen:

N <sub>2</sub> -Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Hg-Porosimetrie [ml/g]	Sears-Zahl V <sub>2</sub> [ml]	Mittlere Aggregatgröße [nm]
< 100	2,5 - 3,4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2,4 - 3,2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1,8 - 2,6	10 - 16	300 - 550
> 200	1,6 - 2,3	12 - 20	250 - 520

5. Kautschukmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure eine gute Vermahlbarkeit, wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung [D (4,3)] von ≤ 11 µm, insbesondere

≤ 10 µm, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h aufweist.

6. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Kieselsäuren zusätzlich mit Silankupplungsmitteln der Formeln I bis III



oder



modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -S<sub>x</sub> (wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

n: 0, 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Silankupplungsmittel ausgewählt ist aus Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-triethoxysilylethyl)tetrasulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-trimethoxysilylethyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Nitropropyltrimethoxysilan, 3-Nitropropyltriethoxysilan, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, 3-Chloropropyltriethoxysilan, 2-Chloroethyltrimethoxysilan, 2-Chloroethyltriethoxysilan, 3-Trimethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 2-Triethoxysilyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Trimethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, Bis(3-diethoxymethylsilylpropyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Nitropropyldimethoxymethylsilan, 3-Chloropropyldimethoxymethylsilan, Dimethoxymethylsilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, Dimethoxymethylsilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyvinylsilan.

8. Kautschukmischung nach Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Silankupplungsmitteln modifizierten Kieselsäuren erhältlich sind durch Umsetzung von 0,2 bis 30 Gew.-Teilen des Silankupplungsmittels bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kieselsäure, wobei die Reaktion zwischen Kieselsäure und Silankupplungsmittel während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb (vormodifiziert) durchgeführt werden kann.



9. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß eine Dibutylphthalat-Absorption (DBPA-Zahl) von 30 bis 180 cm<sup>3</sup>/100 g (ASTM D 2414), eine Iodzahl von 10 bis 250 g/kg (ASTM D 1510) sowie eine CTAB-Zahl von 5 bis 150 m<sup>2</sup>/g (ASTM D 3765) besitzt.
  
- 5 10. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 19 nm (gemessen nach ASTM D 3849-89) und eine EM-Oberfläche von wenigstens 130 m<sup>2</sup>/g (gemessen nach ASTM D 3849-89) besitzt.
  
11. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das konjugierte Dien ausgewählt ist aus 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Chloropren, 1,3-Pentadien, Hexadien oder Gemischen davon.
  
- 10 12. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Vinylverbindung ausgewählt ist aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Butylstyrol, Vinyl-naphthalin oder Gemischen davon.
  
- 15 13. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher ausgewählt ist aus Estern, Naphthenöl, Paraffinöl oder deren Gemischen.
  
- 20 14. Kautschukmischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ausgewählt ist aus Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctyladipat oder deren Gemischen.
  
15. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polymer flüssiges Polyisopren mit einem Molekulargewicht zwischen 10 000 und 60 000 ist.
  
- 25 16. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Polymere und/oder Asphaltene in einem Anteil von insgesamt 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, enthalten sind.
  
- 30 17. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher in einem Anteil von 5 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer enthalten ist.
  
18. Verfahren zu Herstellung der Kautschukmischung, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 definiert, durch
  
- 35
  - 1) Mischen von wenigstens einem Copolymeren eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung, feinverteilter, gefällter Kieselsäure und Ruß als Füllstoff, wenigstens einem Weichmacher, einem flüssigen Polymer und/oder Asphaltene, gegebenenfalls wenigstens einem Dien-Elastomer als weiterem Polymer sowie der üblicherweise verwendeten Zusätze mit Ausnahme des Vulkanisationssystems unter gleichzeitigem
  - 40
    - 2) Zumischen des Vulkanisationssystems bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur.
  
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen wenigstens einen aufeinanderfolgenden Erwärmungs- und Abkühlungszyklus umfaßt.
  
- 45 20. Geformter Körper umfassend die mit Schwefel ausgehärtete Kautschukmischung, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 definiert.
  
21. Geformter Körper nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Reifenlaufstreifen eines Reifens oder
  
- 50 ein Förderband ist.
  
22. Reifen umfassend den Reifenlaufstreifen nach Anspruch 21.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 6026

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	GB-A-2 239 870 (UNIROYAL ENGLEBERT REIFEN) ---		C08K3/36 C08K3/04 C08K5/01 C08L9/06
A	EP-A-0 620 250 (GOODYEAR) ---		
D,A	EP-A-0 501 227 (MICHELIN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08K C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7.Februar 1996</b>	Prüfer <b>Van Humbeeck, F</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (04.91) (P44C03)